

**VERSTÄRKUNGS- UND/ODER PROZESSFASERN AUF DER BASIS VON PFLANZENFASERN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern, deren Elementarfasern fibrilliert sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

10

Pflanzenfasern umfassen beispielsweise Bastfasern, die aus den Pflanzenstengeln von Faserpflanzen gewonnen werden. Die Bastfasern setzen sich aus Fasern zusammen, bei denen mehrere Elementarfasern, die Einzelzellen darstellen, zu Faserbündeln vereinigt sind. Bei der Fibrillierung wird eine Elementarfaser, die typischerweise einen Durchmesser zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  besitzt, seitlich in feinere Fasern, die als Fibrillen bezeichnet werden, aufgespalten. Die Länge solcher Fibrillen ist typischerweise kleiner als 300  $\mu\text{m}$  und ihr Durchmesser zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ . In der Regel bleiben die Fibrillen bei der Fibrillierung an einem Ende mit der Faser verbunden.

Des weiteren weisen die Pflanzenstengel von Bastfaserpflanzen Scheben auf. Darunter versteht man die nicht Bastfasern enthaltenden holzigen Bestandteile der Faserpflanzen.

Herkömmlicherweise werden Verstärkungs- oder Prozeßfasern auf der Basis von synthetischen Aramidfasern hergestellt, die mittels spezieller Mühlen fibrilliert werden. In Abbildung 4 ist eine Mikroskopaufnahme einer fibrillierten Aramidfaser dargestellt. Durch die Fibrillierung erhält eine Faser makroskopisch einen wolligen Habitus.

Als Prozeßfasern haben fibrillierte Aramidfasern günstige Wirkungen auf die Verarbeitungseigenschaften in Verbundwerkstoffen der chemischen Industrie, wie beispielsweise in Reibbelägen und Dichtungen. Dabei zeichnen sich die Aramidfasern dadurch aus, daß

mit ihnen ein besonders hoher Fibrillenanteil bei der Fibrillierung erreicht werden kann.

5      Nachteilig an fibrillierten Aramidfasern ist jedoch, daß sie sehr teuer sind und giftige Zersetzungsprodukte, wie beispielsweise Blausäure, bei hohen Temperaturen freisetzen können, so daß ihre Entsorgung problematisch ist.

10      Des weiteren gibt es Verstärkungs- oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern bzw. organischen Naturfasern. Derartige Fasern sind in der DE 19 703 634 A1 beschrieben. Die dort beschriebenen Fasern können durch Aufschluß mittels Ultraschall gewonnen werden, wobei die Fasern aus dem in den Stengeln vorhandenen Verbund herausgelöst werden und ein Vereinzeln der  
15      Fasern erfolgt. Es ist bekannt, derartige Fasern naß zu mahlen. Auf diese Weise erhielt man jedoch bisher einen anderen Fasertyp, nämlich eine sehr kurze, zerriebene Elementarfaser. Den typischen Aufbau einer fibrillierten Faser, die Elementarfasern mit einem mittleren Durchmesser von ungefähr 15  $\mu\text{m}$  und an einem Ende mit  
20      diesen verbundene Fibrillen mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 5  $\mu\text{m}$  aufweist, erhält man mit einem derartigen Naßmahlverfahren nicht. Die unten erläuterte spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff ist bei diesen naß zermahlenen Fasern allerdings relativ hoch. Die Ursache hierfür liegt jedoch nicht  
25      in einem hohen Fibrillierungsgrad, wie er hier definiert ist, sondern in der starken Einkürzung der Fasern. Bisher konnten somit Fasern auf der Basis von Pflanzenfasern synthetische fibrillierte Aramidfasern nicht ersetzen.

30      Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern bereitzustellen, die auf Pflanzenfasern basieren und die synthetische fibrillierte Aramidfasern ersetzen können.

35      Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, auf Pflanzenfasern basierende Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern bereitzustellen, die sich gut mit fibrillierten Aramidfasern mischen lassen.

Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern gelöst, deren Elementarfasern fibrilliert sind, wobei der Fibrillenanteil der Elementarfasern größer als 3 Flächenprozent und kleiner als 50 Flächenprozent ist. Bei einem derartig hohen Fibrillenanteil können die erfindungsgemäßen Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern fibrillierte Aramidfasern in vielen Bereichen ersetzen.

Die erfindungsgemäßen Fasern können dabei beispielsweise auf Flachs-, Hanf-, Sisal-, Jute- oder Ramiefasern basieren. Vorteilhaft an der Verwendung derartiger Pflanzenfasern ist, daß sie einen wesentlich niedrigeren Preis als synthetische Aramidfasern besitzen und bei hohen Temperaturen bzw. bei der Entsorgung keinerlei ökologisch problematische Produkte entstehen.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Fasern mit fibrillierten Aramidfasern gemischt werden, um so preislich günstigere Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern herzustellen. Dabei kann der Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Fasern zwischen 10 % und 90 % liegen, wobei ein Gewichtsanteil zwischen 50 % und 80 % bevorzugt ist.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Fasern entweder weitgehend schebenfrei sein oder aus einem Gemisch aus fibrillierten Fasern und Scheben bestehen. Dabei ist es je nach Anwendung vorteilhaft, entweder den Schebenanteil unter 10 Gew.-% zu halten oder einen hohen Schebengehalt zwischen 25 Gew.-% und 75 Gew.-% zu wählen. Ein derartiges Faser-Scheben-Gemisch hat den Vorteil, daß es kostengünstiger als reines Fasermaterial ist. Ferner ist ein solches Gemisch bei einigen Anwendungen, wie z.B. bei Reibbelägen, bei denen zusätzliche Füllstoffe erwünscht sind, vorteilhaft.

Vorteilhafterweise kann ein Additiv für Reibbeläge die erfindungsgemäßen Fasern, bevorzugt mit einem Gewichtsanteil zwischen

5 und 95 Gew.-%, zusammen mit Zinnsulfiden enthalten.

Vorteilhafterweise kann erfindungsgemäß ferner ein Reibbelag oder eine Dichtung hergestellt werden, die die erfindungsgemäßen Fasern umfassen, wobei bevorzugt der Reibbelag Zinnsulfide in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffe enthält.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern wird das Fasermaterial in einer Wirbelluftanlage gemahlen. Durch die Verwendung einer derartigen Mahlanlage konnte eine besonders gute Fibrillierung der Elementarfasern der Pflanzenfasern erzielt werden. Vorteilhafterweise kann als Ausgangsmaterial durch Ultraschall aufgeschlossenes Fasermaterial, das ggf. auch noch Scheben umfassen kann, verwendet werden.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung mit Bezug zu den Zeichnungen näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer fibrillierten Hanffaser,

Figur 2 zeigt eine Mikroskopaufnahme eines Gemisches mit 80 % fibrillierten Hanffasern und 20 % fibrillierten Aramidfasern,

Figur 3 zeigt eine Mikroskopaufnahme eines Gemisches mit 50 % fibrillierten Hanffasern und 50 % fibrillierten Aramidfasern,

Figur 4 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer herkömmlichen fibrillierten Aramidfaser.

#### 1. Erstes Ausführungsbeispiel:

Beim ersten Ausführungsbeispiel wurden die erfindungsgemäßen Fasern mittels einer Labormühle hergestellt. Als Labormühle

wurde eine für einen anderen Einsatzzweck konzipierte Mühle zur Herstellung von Pulvern im Lebensmittelbereich verwendet. Die Mühle wird von der Firma Moulinex hergestellt und ist unter der Typenbezeichnung 320 im Handel erhältlich. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß mit solch einer Labormühle eine besonders gute Fibrillierung von Pflanzenfasern, insbesondere von Hanffasern erzielt werden konnte.

Die Labormühle besteht aus einem zylindrischen Stator und einem in der Achse des Statorzylinders angeordnetem Rotor. An dem Rotor sind zwei Messer befestigt, die sich radial zum Stator hin erstrecken. Bei einer radialen Länge der Messer von ungefähr 50 mm sind die beiden Messer in vertikaler Richtung um 12 mm gegeneinander versetzt. Die Labormühle zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß an der Innenwandung des Stators am Boden alle 10 ° Innenrippen vorgesehen sind, die sich ungefähr bis zur Höhe des oberen Messers an der Innenwandung parallel zur Rotorachse erstrecken. Es wird angenommen, daß die besonders gute Fibrillierung der Hanffasern durch diese Innenrippen erzeugt wird, da bei einer vergleichbaren Mühle ohne Innenrippen eine sehr viel schlechtere Fibrillierung der Hanffasern erzeugt wurde. Es wird ferner angenommen, daß bei einer Länge der Ausgangsfasern von weniger als 20 mm die Innenrippen verhindern, daß sich das Fasermaterial mit dem Messer mitdreht.

Beim ersten Ausführungsbeispiel wurden die erfindungsgemäßen Fasern dadurch erzeugt, daß Hanffasermaterial mit einem Schebenanteil von kleiner als 10 Gew.-% in die Labormühle gegeben wurde und dort zwischen 30 und 90 sek gemahlen wurde. Die Länge der Ausgangshanffasern war dabei kürzer als 20 mm.

Figur 1 zeigt Hanffasern, die wie vorstehend beschrieben mit der Labormühle fibrilliert wurden, wobei die Mahlzeit 90 sek betrug. Deutlich zu erkennen sind die Elementarfasern, von denen einzelne kleinere Fibrillen abzweigen. Wie bei den Aramidfasern ist eine Ende der Fibrillen mit der jeweiligen

Mutterelementarfaser verbunden.

Die Fasern, die gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel hergestellt wurden, wobei die Labormühle 90 sek auf die Basisfasern eingewirkt hat, werden im folgenden mit A bezeichnet.

2. Zweites Ausführungsbeispiel:

Im zweiten Ausführungsbeispiel wurde eine kommerzielle Mahlanlage der Firma Altenburger Maschinen Jäckering GmbH (Ultrarotor Modelltyp IIIa, 75 kw) verwendet. Eine solche Mahlanlage ist in der DE 35 43 70 A1 beschrieben. Bei dieser Mahlanlage werden die Mahlgutpartikel innerhalb der Vielzahl von Luftwirbeln, die von den Mahlplatten erzeugt werden, auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Es wird angenommen, daß die gegenseitigen Stöße der Mahlgutpartikel den Mahlvorgang erzeugen. Insbesondere erfolgt das Mahlen nur zu einem geringen Teil durch das Zusammentreffen der Mahlgutteilchen mit den feststehenden und rotierenden Maschinenteilen. Aus diesem Grund wird die verwendete Mahlanlage hier als Wirbel-luftmahlanlage bezeichnet.

Überraschenderweise konnten mit dieser Mahlanlage die mit der Labormühle hergestellten fibrillierten Fasern reproduziert und mit modifizierten Einstellungen der Mahlanlage sogar verbessert werden.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern können organische Naturfasern oder Pflanzenfasern, wie beispielsweise Flachs-, Hanf-, Sisal-, Jute- oder Ramiefasern verwendet werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ultraschallaufgeschlossenem Hanf als Ausgangsmaterial erwiesen. Der Anteil an Scheben ist hier in der Regel geringer als 10 Gew.-%. Die Länge des Ausgangsmaterials war kürzer als 20 mm. Des weiteren kann als Ausgangsmaterial ein Faser-Scheben-Gemisch verwendet werden, wobei der Schebenanteil zwi-

schen 10 Gew.-% und 95 Gew.-% liegen kann.

Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel wurden drei verschiedene fibrillierte Fasern aus Hanf hergestellt. Die Fasern wurden jeweils bei unterschiedlichem Unterdruck in der Mahlanlage vermahlen. Bei der Faser B1 betrug der Unterdruck, d.h. die Druckdifferenz zu Normaldruck, 45 mbar, bei der Faser B2 25 mbar und bei der Faser B3 12 mbar. Der Unterdruck bewirkt, daß das Fasermaterial durch die Mahlanlage hindurchgefördert wird, so daß die Verweilzeit des Fasermaterials in der Mahlanlage bei höherem Unterdruck kürzer ist. So war die Verweilzeit bei einem Druck von 12 mbar unter Normaldruck ca. 1 sek und bei den Unterdrücken von 25 und 45 mbar 1/2 sek und weniger. Während des Mahlvorgangs war die Temperatur in der Mahlanlage nie höher als 20 °C.

### 3. Vergleichsbeispiel C:

Als Vergleichsbeispiel C wurden fibrillierte Fasern der Firma Schwarzwälder Textilwerke Heinrich Kautzmann GmbH, Schenkenzell untersucht, wobei als Ausgangsmaterial wiederum ultraschallaufgeschlossene Hanffasern verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 1 gezeigt.

### 4. Vergleich der erfindungsgemäßen Fasern mit den Vergleichsbeispielen C:

Um die erfindungsgemäßen Fasern zu charakterisieren und mit den Vergleichsfasern zu vergleichen, wurden die fibrillierten Fasern mikroskopisch untersucht. Dabei wurde ein Mikroskop der Firma Carl Zeiss Jena (Binokular "Citoval 2"; Okular: 16-fach; Objektiv: Zoom 0,63 bis 6,3-fach) verwendet. Zur Festlegung des Maßstabs diente ein Okularmikrometer. Die geometrischen Abmessungen der Fasern und Fibrillen wurde halbquantitativ abgeschätzt, wobei die Genauigkeit (ein Sigma) auf 25 %, bezogen auf den jeweiligen Meßwert, abgeschätzt wird. Als Vergrößerung wurde bei der Vermessung der

Faserlängen 10:1 gewählt (Objektiv 1,0-fach) und für die Vermessung der Faserdurchmesser 50:1 (Objektiv 5,0-fach).

Im folgenden werden die Begriffe, die zur Charakterisierung der fibrillierten Fasern verwendet werden, definiert.

#### Faserbündel:

Als Faserbündel werden hier zwei oder mehr zumindest teilweise zusammenhängende Elementarfasern bezeichnet. Der Durchmesser eines Faserbündels liegt in der Größenordnung zwischen 0,04 mm bis 0,4 mm, wobei 80 Flächenprozent der betrachteten Fasern in diesem Bereich liegen. Bei Durchmessern größer 0,15 mm ist der Querschnitt des Faserbündels oval, wobei als Durchmesser die größte Quererstreckung angegeben ist.

#### Elementarfasern:

Als Elementarfasern werden Einzelfasern bezeichnet, wobei 80 Flächenprozent der betrachteten Fasern einen Durchmesser zwischen 0,01 mm bis 0,03 mm besitzen. Eine Elementarfaser stellt biologisch eine Zelle dar.

#### Fibrillen:

Als Fibrillen werden zum Zweck des hier durchgeführten Vergleichs an einem Ende mit einer Elementarfaser verbundene feinere Fasern bezeichnet, deren Durchmesser im Bereich zwischen 0,002 mm und 0,01 mm und deren Länge zwischen 0,01 mm und 0,1 mm liegt, wobei wiederum jeweils 80 Flächenprozent der betrachteten Fibrillen in diesem Bereich liegen.

#### Fibrillierungsgrad:

Durch den Fibrillierungsgrad soll abgeschätzt werden, wel-



cher Anteil der Länge einer Elementarfaser Fibrillen aufweist. Hierzu wird bei der mikroskopischen Untersuchung eine Elementarfaser in Bereiche von 1 mm Länge eingeteilt. Daraufhin wird bestimmt, ob ein 1 mm langer Bereich mindestens eine Fibrille aufweist oder nicht. Der Fibrillierungsgrad ist dann die Anzahl der 1 mm langen Bereiche mit Fibrillen geteilt durch die Gesamtzahl der untersuchten Bereiche. Es ergibt sich demnach ein Fibrillierungsgrad von 100 %, wenn jeweils nach 1 mm mindestens eine Fibrille an der Elementarfaser auftritt. Falls Fibrillen in größeren Abständen als 1 mm entlang der Elementarfaser auftreten, ist der Fibrillierungsgrad geringer als 100 %.

#### Anteil an Fibrillen:

Durch die Messung des Fibrillenanteils soll ein genaueres Verfahren zur Verfügung gestellt werden, um die Fibrillierung einer Elementarfaser zu erfassen. Hierzu werden Elementarfaser mikroskopisch untersucht. Es wird die Fläche in der Mikroskopaufnahme bestimmt, die die Fibrillen einnehmen, und die Fläche, die von den Elementarfasern eingenommen werden. Der Fibrillenanteil in Flächenprozent ergibt sich aus der Fläche der Fibrillen geteilt durch die Summe der von den Fibrillen und den Elementarfasern eingenommenen Fläche.

Der Fibrillenanteil in Flächenprozent (Fl.-%) kann in einen Fibrillenanteil in Gew.-% durch die folgende Formel umgerechnet werden:

$$\frac{a}{a + d(1 - a)}$$

wobei a der Fibrillenanteil in Flächenprozenten ist und d das Verhältnis des Durchmesser der Elementarfaser zu dem Durchmesser einer Fibrille. Bei der Umrechnung wird als Näherung angenommen, daß die Fibrillen und die Elementarfaser die gleiche Dichte und jeweils über ihre gesamte Länge

den gleichen Durchmesser aufweisen.

Des weiteren bedeutet die Angabe "80 %" hinter einem Merkmal in Tabelle 1, daß 80 Flächenprozent der betrachteten Fasern oder Fibrillen innerhalb des angegebenen Bereichs liegen.

Spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff:

Des weiteren wurde die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff der Fasern bestimmt. Zur Messung wurde ein Luftdurchlässigkeitsverfahren nach Blaine (DIN EN 196, Ausgabe 3.90, Teil 6) verwendet. Die Versuchsdurchführung ist wie folgt:

Zunächst wird die Dichte  $D_d$  der zu messenden Fasern ermittelt. Bei Zellulosefasern liegt diese in der Regel zwischen 1,2 und 1,5 g/cm<sup>3</sup>, typischerweise bei 1,4 g/cm<sup>3</sup>. Aus dieser Dichte und dem in der Meßzelle zur Verfügung stehenden Volumen  $V_d$  ergibt sich die Masse  $M_d$  des zu vermessenden Fasermaterials zu  $M_d = D_d \cdot V_d \cdot e$ , wobei  $e$  die Porosität ist. Die Porosität ist als der Quotient aus dem Porenvolumen und dem Gesamtvolumen definiert. Sie hat hier den Wert 0,500. In der Meßzelle wird das Fasermaterial zwischen zwei Rundfilter kalt eingepreßt, bis der Meßzylinder völlig geschlossen werden kann. Bei dem Meßverfahren wird nun die Zeit gemessen, die eine bestimmte Menge Gas (in der Regel Luft) braucht, um bei einem fest vorgegebenen, anfänglichem Unterdruck das Fasermaterial in der Meßzelle zu durchströmen. Dabei wird die Zeit erfaßt, die der Flüssigkeitspegel in einem U-Rohrmanometer, das mit einem Ende der Meßzelle kommuniziert, braucht, um eine festgelegte Höhendifferenz zu durchlaufen.

Die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff errechnet sich dann wie folgt:

$$SS = \sqrt{t} \frac{c}{D_d}$$

wobei  $c$  ein durch Eichung bestimmter Koeffizient ist.

Das oben angegebene DIN-Verfahren sieht einen festen Wert für die Porosität von 0,500 vor. Sollte das Volumen der Meßzelle für das verwendete Fasermaterial nicht ausreichen, so daß die aus der Dichte und dem Volumen der Meßzelle berechnete Masse des Fasermaterials tatsächlich kleiner ist, ist die Porosität wie folgt zu berechnen:

$$e = 1 - Md / (Vd \cdot Dd)$$

Die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff ergibt sich dann wie folgt:

$$SS = \frac{\sqrt{t} \cdot c \sqrt{2e^3}}{(1-e) \cdot Dd} \quad (\text{in cm}^2/\text{g}).$$

Die Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff ist mit der tatsächlichen spezifischen Oberfläche korreliert, wobei die tatsächliche spezifische Oberfläche durch Normierung auf einen Vergleichsstandard mit bekannter spezifischer Oberfläche exakt bestimmt werden kann. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Meßwerte sind jedoch nicht normiert, sondern geben die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff an.

Bei den Messungen wurde ein Luftdurchlässigkeitsprüfer der Firma Toni Technik , Berlin nach Blaine verwendet (Typ ToniPERM).

Der vorstehend angegebene durch Eichung bestimmte Koeffizient  $c$  war bei diesem Gerät ungefähr  $1.200 \text{ sek}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}$ .

Im folgenden werden in der Tabelle 1 die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 1:

<b>Fibrillierte Faser:</b>		<b>A</b>	<b>B 1</b>	<b>B 2</b>	<b>B 3</b>	<b>C</b>
<b>1. Scheben und Faserbündel:</b>						
<b>Anteil der Scheben und anderer Nichtfasern an der Gesamtfläche des Fasermaterials</b>		2 Fl.-%	2 Fl.-%	1 Fl.-%	< 1 Fl.-%	< 1 Fl.-%
<b>Anteil der Faserbündel an der Gesamtfläche des Fasermaterials</b>		28 Fl.-%	48 Fl.-%	29 Fl.-%	10 Fl.-%	50 Fl.-%
<b>2. Elementarfasern</b>						
<b>Anteil an Elementarfasern an der Gesamtfläche des Fasermaterials</b>		70 Fl.-%	50 Fl.-%	70 Fl.-%	90 Fl.-%	50 Fl.-%
<b>Längenbereich der Elementarfaserbruchstücke nach dem Mahlen (80 %)</b>		1-5 mm	1-8 mm	1-4 mm	1-3 mm	1-4 mm
<b>Mittlere Länge der Elementarfasern</b>		3,5 mm	4 mm	2,5 mm	1,5 mm	2 mm
<b>Fibrillierungsgrad</b>		95 %	90 %	95 %	100 %	85 %
<b>Anteil an Fibrillen (Flächenprozente)</b>		10 Fl.-%	5 Fl.-%	10 Fl.-%	20 Fl.-%	3 Fl.-%
<b>Anteil an Fibrillen (Gew.-%)</b>		2,2 Gew.-%	1,0 Gew.-%	2,2 Gew.-%	4,8 Gew.-%	0,6 Gew.-%
<b>Spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff</b>		4000-7000 cm <sup>2</sup> /g	3000-5000 cm <sup>2</sup> /g	4000-7000 cm <sup>2</sup> /g	5000-10000 cm <sup>2</sup> /g	2000-4000 cm <sup>2</sup> /g

Es wird bemerkt, daß beim Ausgangsmaterial der Fibrillierungsgrad kleiner als 20 Prozent und der Fibrillenanteil einer Elementarfaser kleiner als 1 Flächenprozent bzw. 0,2 Gewichtsprozent war. Es ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Fasern B1, B2, B3 und A alle einen höheren Fibrillierungsgrad und einen höheren Fibrillenanteil einer Elementarfaser als die Vergleichsfaser C aufweisen. Der Vergleich zwischen den gemäß Ausführungsbeispiel 1 (A) und den gemäß Ausführungsbeispiel 2 (B1, B2, B3) erzeugten Fasern zeigt, daß sich jeweils ein ähnlich hoher Fibrillierungsgrad ergibt, wobei sich der Fibrillierungsgrad und der Fibrillenanteil bei der im Ausführungsbeispiel 2 verwendeten Mahlanlage dadurch verbessern läßt, daß das Mahlen bei geringerem Unterdruck erfolgt, d.h. daß die Fasern länger in der Mahlanlage verweilen.

Vergleicht man die jeweiligen spezifischen Oberflächen nach Blaine-Dyckerhoff der fibrillierten Fasern, ergibt sich hier auch hier, daß diese bei den erfindungsgemäß hergestellten Fasern höher ist als bei der Vergleichsfaser C. Die erfindungsgemäß hergestellte Faser B3 kommt dabei sogar an die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff von fibrillierten Aramidfasern heran, die zwischen 7000 cm<sup>2</sup>/g und 12000 cm<sup>2</sup>/g liegt.

Die spezifische Oberfläche muß jedoch immer im Zusammenhang mit der mittleren Länge der Elementarfasern gesehen werden, da eine hohe spezifische Oberfläche auch durch stark eingekürzte zerriebene Elementarfasern erzeugt werden kann. In diesem Fall liegt jedoch ein anderer Fasertyp vor, der möglicherweise zwar auch Faserbruchstücke mit sehr kleinem Durchmesser aufweist, jedoch keine Fibrillen mit kleinem Durchmesser, die an ihren Mutterelementarfasern mit größerem Durchmesser hängen. Insofern ist die spezifische Oberfläche nach Blaine-Dyckerhoff für die Fibrillierung nur von begrenzter Aussagekraft.

5. Mischung der erfindungsgemäßen Fasern mit fibrillierten Aramidfasern:

Die erfindungsgemäßen fibrillierten Fasern lassen sich als Verstärkungs- oder Prozeßfasern verwenden. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Fasern vorteilhaft in Dichtungen und Reibbeläge sowie in Verbundwerkstoffen, z.B. im Kunststoff- und Baustoffbereich einsetzen.

Des weiteren lassen sich mit den erfindungsgemäßen fibrillierten Fasern besonders vorteilhaft Mischfasern herstellen, wenn sie mit reinen fibrillierten Aramidfasern gemischt werden. Derartige Mischfasern besitzen eine besonders hohe Festigkeit sowie eine fast identische Fibrillenstruktur wie reine Aramidfasern, so daß auch diese sich beispielsweise in Dichtungen und Reibbelägen einsetzen lassen. Dabei können die fibrillierten Pflanzenfasern in dem Gemisch in einem Gewichtsanteil von 10 % bis 90 % vorgesehen sein, wobei sich ein Anteil zwischen 50 % und 80 % als besonders vorteilhaft erwiesen hat. In den Figuren 2 und 3 sind Mikroskopaufnahmen derartiger Mischfasern dargestellt, wobei in Figur 2 fibrillierte Aramidfasern zu 20 Gewichtsprozent und fibrillierte Hanffasern zu 80 Gewichtsprozent in dem Gemisch enthalten sind und bei dem in Figur 3 dargestellten Gemisch fibrillierte Aramidfasern und fibrillierte Hanffasern in gleichen Gewichtsanteilen enthalten sind. Der Maßstab ist in allen Aufnahmen gleich. Er ergibt sich aus Figur 4.

6. Faser-Scheben-Gemische:

Des weiteren können erfindungsgemäß Faser-Scheben-Gemische fibrilliert werden. Derartige Gemische sind kostengünstiger als die Verwendung reiner Fasern als Ausgangsmaterial und sind bei speziellen Anwendungen, bei denen zusätzliche Füllstoffe erwünscht sind, vorteilhaft.

Unter Scheben versteht man die nicht Bastfasern enthaltenen, holzigen Bestandteile der Faserpflanzen.

Das Faser-Scheben-Gemisch wird als Ausgangsmaterial für die Fibrillierung, wie sie im ersten und zweiten Ausführungsbeispiel beschrieben ist, verwendet. Nach Durchführung der Fibrillierung erhält man fibrillierte Elementarfasern der Pflanzen bzw. organischen Naturfasern einerseits und gemahlene Scheben andererseits. Um weitgehend schebenfreie Verstärkungs- oder Prozeßfasern zu erhalten, kann der Schebenanteil des Ausgangsprodukts unter 10 Gew.-%, vorteilhaft unter 2 Gew.-% liegen. Ist ein höherer Schebenanteil, beispielsweise als zusätzlicher Füllstoff gewünscht, liegt dieser typischerweise zwischen 25 Gew.-% und 75 Gew.-% (Ganzpflanze). Allgemein kann der Schebenanteil zwischen 0 Gew.-% und 95 Gew.-% liegen.

#### 7. Reibbeläge

Reibbeläge umfassen neben den erfindungsgemäßen Fasern im allgemeinen organische und/oder anorganische Füllstoffe, Schmierstoffe, organische Bindemittel und/oder Metalle oder Metallverbindungen. Im allgemeinen enthalten die Reibbeläge etwa 0 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 70 Gew.-%, Metalle, etwa 3 bis 50 Gew.-% Füllstoffe, etwa 10 bis 45 Gew.-% Schmierstoffe und etwa 3 bis 25 Gew.-% Fasern. Als Schmierstoffe sind z.B. Graphit, Molybdändisulfid, Antimontrisulfid, Bleisulfid oder Zinnsulfide ( $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ( $\text{Sn(II)(IV)}$  mischsulfid)) brauchbar. Wenn Zinnsulfide als Schmierstoffe verwendet werden, sind sie im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffe, enthalten, wobei Zinnsulfid bevorzugt als alleiniges Metallsulfid in der Schmierstoffgruppe verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Fasern können demnach in Additiven für Reibbeläge, insbesondere in Verbindung mit Zinnsulfiden als Schmierstoffe enthalten sein. Der Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Fasern in solchen Additiven ist dabei zwischen

5 und 95 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 30 und 70 Gew.-%.



**PATENTANSPRÜCHE**

5

1. Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern, deren Elementarfasern fibrilliert sind,  
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Elementarfasern einen Fibrillenanteil aufweisen, der größer als 3 Flächenprozent und kleiner als 50 Flächenprozent ist.
- 15 2. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern auf Flachs-, Hanf-, Sisal-, Jute- oder Ramiefasern basieren.
- 20 3. Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern, die ein Gemisch aus Fasern nach Anspruch 1 oder 2 und fibrillierten Aramidfasern umfassen.
4. Fasern nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Fasern nach Anspruch 1 oder 2 zwischen  
25 10 % und 90 % liegt.
5. Fasern nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Fasern nach Anspruch 1 oder 2 zwischen 50 % und 80 % liegt.  
30
6. Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern, die ein Gemisch aus Fasern nach Anspruch 1 oder 2 und Scheben umfassen.
7. Faser nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Scheben kleiner als 10 % ist.  
35
8. Faser nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Scheben zwischen 25 und 75 % liegt.

9. Additiv für Reibbeläge, enthaltend Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und Zinnsulfide.
- 5 10. Additiv nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Fasern zwischen 5 und 95 Gew.-% liegt.
11. Reibbelag, dadurch gekennzeichnet, daß er Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
- 10 12. Reibbelag nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Zinnsulfide in einer Menge von 0,5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffe, enthalten sind.
- 15 13. Dichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung von Verstärkungs- und/oder Prozeßfasern auf der Basis von Pflanzenfasern,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß das Fasermaterial in einer Wirbelluftmahlanlage gemahlen wird.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial vor dem Mahlen durch Ultraschall aufgeschlossen wurde.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial ein Faser-Scheben-Gemisch verwendet wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .ional Application No  
PCT/EP 00/03953

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01B1/10 F16D69/02 D01G13/00 E04B1/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F16D D01B B02C D01G E04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 11 010 A (AKEBONO BRAKE IND) 22 October 1992 (1992-10-22) page 2, line 19 - line 24; claims ---	1-5, 11
A	DE 94 13 955 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 4 January 1996 (1996-01-04) the whole document ---	1-16
A	DE 90 07 726 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 12 January 1995 (1995-01-12) the whole document ---	1-16
A	EP 0 000 840 A (FERODO LTD) 21 February 1979 (1979-02-21) the whole document ---	11, 12
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2000

Date of mailing of the international search report

09/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barathe, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03953

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 90 07 773 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 26 October 1995 (1995-10-26) claims 9,10	1-16
A	EP 0 654 616 A (TEXTAR GMBH) 24 May 1995 (1995-05-24) page 2, line 53 -page 3, line 2	9,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4211010 A	22-10-1992	JP 4320481 A US 5290627 A	11-11-1992 01-03-1994
DE 9413955 U	04-01-1996	NONE	
DE 9007726 U	12-01-1995	DE 3912615 A DE 4009662 A AT 150101 T CA 2029891 A DD 297461 A DE 9007773 U DE 59010668 D DK 422174 T WO 9012906 A EP 0422174 A EP 0735162 A ES 2101696 T JP 2909207 B JP 3505475 T KR 156535 B US 5494748 A US 5232779 A	18-10-1990 02-10-1991 15-03-1997 18-10-1990 09-01-1992 26-10-1995 17-04-1997 22-09-1997 01-11-1990 17-04-1991 02-10-1996 16-07-1997 23-06-1999 28-11-1991 01-12-1998 27-02-1996 03-08-1993
EP 0000840 A	21-02-1979	GB 1604827 A AU 3875578 A BR 7805105 A CS 216920 B DD 138075 A DE 2860811 D IN 148772 A IT 1157151 B JP 54034350 A ZA 7804414 A US 4197223 A	16-12-1981 14-02-1980 24-04-1979 31-12-1982 10-10-1979 08-10-1981 06-06-1981 11-02-1987 13-03-1979 25-07-1979 08-04-1980
DE 9007773 U	26-10-1995	DE 3912615 A DE 4009662 A AT 150101 T CA 2029891 A DD 297461 A DE 9007726 U DE 59010668 D DK 422174 T WO 9012906 A EP 0422174 A EP 0735162 A ES 2101696 T JP 2909207 B JP 3505475 T KR 156535 B US 5494748 A US 5232779 A	18-10-1990 02-10-1991 15-03-1997 18-10-1990 09-01-1992 12-01-1995 17-04-1997 22-09-1997 01-11-1990 17-04-1991 02-10-1996 16-07-1997 23-06-1999 28-11-1991 01-12-1998 27-02-1996 03-08-1993
EP 0654616 A	24-05-1995	DE 4340017 A DE 59408032 D ES 2131140 T TR 28156 A	01-06-1995 06-05-1999 16-07-1999 08-02-1996

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03953

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01B1/10 F16D69/02 D01G13/00 E04B1/74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F16D D01B B02C D01G E04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 11 010 A (AKEBONO BRAKE IND) 22. Oktober 1992 (1992-10-22) Seite 2, Zeile 19 - Zeile 24; Ansprüche ---	1-5, 11
A	DE 94 13 955 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 4. Januar 1996 (1996-01-04) das ganze Dokument ---	1-16
A	DE 90 07 726 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 12. Januar 1995 (1995-01-12) das ganze Dokument ---	1-16
A	EP 0 000 840 A (FERODO LTD) 21. Februar 1979 (1979-02-21) das ganze Dokument ---	11, 12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Barathe, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03953

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 90 07 773 U (ECCO GLEITTECHNIK GMBH) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) Ansprüche 9,10 ----	1-16
A	EP 0 654 616 A (TEXTAR GMBH) 24. Mai 1995 (1995-05-24) Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 2 -----	9,10



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03953

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4211010 A	22-10-1992	JP 4320481 A	11-11-1992
		US 5290627 A	01-03-1994
DE 9413955 U	04-01-1996	KEINE	
DE 9007726 U	12-01-1995	DE 3912615 A	18-10-1990
		DE 4009662 A	02-10-1991
		AT 150101 T	15-03-1997
		CA 2029891 A	18-10-1990
		DD 297461 A	09-01-1992
		DE 9007773 U	26-10-1995
		DE 59010668 D	17-04-1997
		DK 422174 T	22-09-1997
		WO 9012906 A	01-11-1990
		EP 0422174 A	17-04-1991
		EP 0735162 A	02-10-1996
		ES 2101696 T	16-07-1997
		JP 2909207 B	23-06-1999
		JP 3505475 T	28-11-1991
		KR 156535 B	01-12-1998
		US 5494748 A	27-02-1996
		US 5232779 A	03-08-1993
EP 0000840 A	21-02-1979	GB 1604827 A	16-12-1981
		AU 3875578 A	14-02-1980
		BR 7805105 A	24-04-1979
		CS 216920 B	31-12-1982
		DD 138075 A	10-10-1979
		DE 2860811 D	08-10-1981
		IN 148772 A	06-06-1981
		IT 1157151 B	11-02-1987
		JP 54034350 A	13-03-1979
		ZA 7804414 A	25-07-1979
		US 4197223 A	08-04-1980
DE 9007773 U	26-10-1995	DE 3912615 A	18-10-1990
		DE 4009662 A	02-10-1991
		AT 150101 T	15-03-1997
		CA 2029891 A	18-10-1990
		DD 297461 A	09-01-1992
		DE 9007726 U	12-01-1995
		DE 59010668 D	17-04-1997
		DK 422174 T	22-09-1997
		WO 9012906 A	01-11-1990
		EP 0422174 A	17-04-1991
		EP 0735162 A	02-10-1996
		ES 2101696 T	16-07-1997
		JP 2909207 B	23-06-1999
		JP 3505475 T	28-11-1991
		KR 156535 B	01-12-1998
		US 5494748 A	27-02-1996
		US 5232779 A	03-08-1993
EP 0654616 A	24-05-1995	DE 4340017 A	01-06-1995
		DE 59408032 D	06-05-1999
		ES 2131140 T	16-07-1999
		TR 28156 A	08-02-1996

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**